

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Pat nt Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10090728  
PUBLICATION DATE : 10-04-98

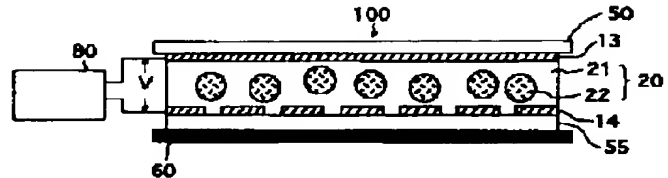
APPLICATION DATE : 12-09-96  
APPLICATION NUMBER : 08241951

APPLICANT : MINOLTA CO LTD;

INVENTOR : OKADA MASAKAZU;

INT.CL. : G02F 1/137 G02F 1/137 G02B 5/20  
G02F 1/1333 G02F 1/1335

TITLE : REFLECTION TYPE LIQUID CRYSTAL  
DISPLAY ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the liquid crystal display element which can make a display of high quality.

SOLUTION: This element 100 is formed by laminating a transparent electrode 14 and a liquid-high molecule composite film 20 for a display of a specific color on a transparent plate 55 and further laminating a transparent electrode 13 and a transparent plate 50 thereupon. Further, the liquid crystal display element is equipped with a power source 80 which applies a voltage to the element 100. This composite film 20 is formed by dispersing cholesteric liquid crystal 22 in a high molecule body 21. A pigment which absorbs light of a different wavelength range from the selective reflection waveform of the cholesteric liquid crystal is added to the cholesteric liquid crystal 22.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-90728

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
G 0 2 F 1/137	5 0 0	G 0 2 F 1/137 5 0 0
G 0 2 B 5/20		G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1333		G 0 2 F 1/1333
1/1335	5 0 5	1/1335 5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-241951

(22)出願日 平成8年(1996)9月12日

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル

(72)発明者 橋本 清文

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪  
国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 波多野 卓史

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪  
国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 岡田 真和

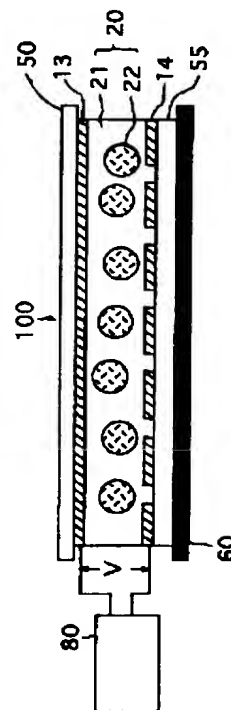
大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪  
国際ビル ミノルタ株式会社内

(54)【発明の名称】 反射型液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】 高品位で表示可能な液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 液晶表示素子100は、透明板55の上に、透明電極14と、特定色の表示を行うための液晶-高分子複合膜20を積層し、さらにその上に、透明電極13と透明板50とを積層してなり、さらに、液晶表示素子100に電圧を印加するための電源80を備えている。複合膜20は、高分子体21中にコレステリック液晶22が分散されてなるものである。コレステリック液晶22中には、コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域の光を吸収する色素が添加されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射可能なコレステリック液晶と、該コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素とを含んでなることを特徴とする反射型液晶表示素子。

【請求項2】 前記色素は前記コレステリック液晶に含まれる請求項1の反射型液晶表示素子。

【請求項3】 前記コレステリック液晶を挟持するとともに、少なくとも観察側のものが透明である一対の基体をさらに備えた請求項1の反射型液晶表示素子。

【請求項4】 前記色素は観察側の透明基体に含まれる請求項3の反射型液晶表示素子。

【請求項5】 さらに高分子体を有し、前記コレステリック液晶が該高分子体に分散されてなる請求項1の反射型液晶表示素子。

【請求項6】 前記色素は前記高分子体に含まれる請求項5の反射型液晶表示素子。

【請求項7】 前記色素は、前記コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域に吸収極大を有するものである請求項1ないし請求項6の反射型液晶表示素子。

【請求項8】 前記色素は、前記コレステリック液晶の選択反射波長よりも短い波長域に吸収極大を有するものである請求項1ないし請求項6の反射型液晶表示素子。

【請求項9】 支持基体上に、可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射可能なコレステリック液晶を含む複数の表示層と、複数の透明基体とを順次交互に積層してなり、所定の表示層に含まれるコレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素を、該所定の表示層あるいは該所定の表示層よりも観察側にある少なくとも一つの層に含むことを特徴とする反射型液晶表示素子。

【請求項10】 前記色素は、前記所定の表示層よりも観察側にある少なくとも一つの透明基体に含まれる請求項9の反射型液晶表示素子。

【請求項11】 前記所定の表示層は観察側から数えて2番目以降にあり、前記色素は、前記所定の表示層よりも観察側にある少なくとも一つの表示層に含まれる請求項9の反射型液晶表示素子。

【請求項12】 前記色素は、前記所定の表示層よりも観察側にある表示層、あるいは、該観察側の表示層よりもさらに観察側にある少なくとも一つの層に含まれ、かつ、前記観察側の表示層に含まれるコレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収するものである請求項9の反射型液晶表示素子。

【請求項13】 前記複数の液晶表示層は、観察側のものほど選択反射波長が短くなるように積層されている請求項9の反射型液晶表示素子。

【請求項14】 前記複数の液晶表示層は、観察側から順に、青色の選択反射を行う青色表示層、緑色の選択反

射を行う緑色表示層、赤色の選択反射を行う赤色表示層を積層してなる請求項9の反射型液晶表示素子。

【請求項15】 コレステリック液晶により可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射して表示を行う液晶表示素子において、前記コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する材料よりなるフィルタ層を設け、該フィルタ層を介して前記コレステリック液晶に外部光が入射するようにしたことを特徴とする反射型液晶表示素子。

【請求項16】 前記コレステリック液晶を含む表示層を備え、該表示層よりも観察側に前記フィルタ層を配置してなる請求項15の反射型液晶表示素子。

【請求項17】 前記フィルタ層は、色ガラスフィルタ、着色樹脂フィルムよりなる群より選択される少なくとも一つの層で形成される請求項16の反射型液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、入射した光を液晶により反射することにより表示を行う反射型液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、様々な方式の液晶表示デバイスが提案されている。例えば、画素毎に薄膜トランジスタを配置してなるTFT液晶が実用化されている。しかしながら、TFT液晶は、高精細表示が可能である反面、精密で複雑な製造工程が必要であり、しかも歩留りが悪くコスト高になるという欠点がある。

【0003】そこで、作製が比較的容易な、液晶を高分子材料中に分散してなる液晶-高分子複合膜を用いた高分子分散型液晶表示デバイスが注目されている。例えば、USP3,578,844には、液晶材料としてコレステリック液晶を用い、この液晶を高分子体中に分散してなる液晶-高分子複合膜を有する液晶表示デバイスが開示されている。なお、本明細書においては、反射型液晶表示素子の表示を行う面に対向する側を観察側という。

【0004】上記高分子分散型液晶表示デバイスに含まれるコレステリック液晶の2つの状態は、電圧を印加しない状態において安定なメモリー性を有したものである。このため、TFT液晶などのアクティブ素子を用いた複雑な回路を使用せずとも、単純なマトリクス駆動だけで高精細表示が可能となる。

【0005】このような高分子分散型液晶表示デバイスとして、例えば、USP5,200,845や特平6-507505には、コレステリック相の選択反射による着色透明状態と散乱状態とでカラー表示を行う液晶表示デバイスが開示されている。これは、カイラルネマティック液晶が、低電圧パルス印加によりヘリカル軸がランダムなフォーカル・コニック状態になり光を透過する

状態と、高電圧パルス印加によりヘリカル軸が揃ったプレナ配列による選択反射状態となるのを利用して、反射型表示を行うものである。また、LIQUID CRYSTALS, 1992, Vol. 12, No. 1, 49-58には、選択反射波長がそれぞれ赤色光、緑色光、青色光に相当する液晶表示デバイスを積層し、各表示デバイスごとに単純マトリクス駆動することによって赤、緑、青の混色の反射表示光が得られるようにしたものが開示されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでに提案されている反射型液晶表示デバイスでは、十分に高品位の表示を行うことができなかった。特に、本発明者らの検討によると、液晶の選択反射波長が長くなるほど、透明状態での透明度、および、選択反射状態での表示色の鮮明度が悪化して、表示の品位が損なわれるという問題のあることが判明した。

【0007】本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、高品位の表示を行うことができる反射型液晶表示素子を提供することを目的としている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本願第1発明の反射型液晶表示素子は、可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射可能なコレステリック液晶と、該コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素とを含んでなることを特徴とする。

【0009】また、本願第2発明の反射型液晶表示素子は、支持基体上に、可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射可能なコレステリック液晶を含む複数の表示層と、複数の透明基体とを順次交互に積層してなり、所定の表示層に含まれるコレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素を、該所定の表示層あるいは該所定の表示層よりも観察側にある少なくとも一つの層に含むことを特徴とする。

【0010】さらに、本願第3発明の反射型液晶表示素子は、コレステリック液晶により可視領域にある特定波長のスペクトル光を選択的に反射して表示を行う液晶表示素子において、前記コレステリック液晶の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する材料よりなるフィルタ層を設け、該フィルタ層を介して前記コレステリック液晶に外部光が入射するようにしたことを特徴とする。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図を用いて説明する。なお、以下の説明においては、簡単のため同様の働きをする部材には同じ符号を付し、詳しい説明を省略する。

【0012】＜第1実施形態＞図1は本発明の一実施形

態を示す液晶表示素子100の断面図である。図1に示すように、液晶表示素子100は、透明板55、透明電極14、高分子体21中に液晶22が分散されてなる液晶-高分子複合膜20、透明電極13、および、透明板50を順に積層してなる。

【0013】透明電極13、14は電源80に接続されており、電源80により透明電極13、14間に電圧が印加される。この印加電圧に応答して、後述するように、液晶-高分子複合膜20は、可視光を透過する透明状態から特定の波長の可視光を選択的に反射する選択反射状態へ、あるいは逆に、選択反射状態から透明状態へと切り替わる。したがって、複合膜20を選択反射状態とし、図1の上方から液晶表示素子100に向けて自然光等の白色光を照射すると、複合膜20が特定波長の可視光を反射し、これが特定色の表示として観察される。

【0014】一方、液晶表示素子100においては、高分子体21、液晶22、観察側の透明電極13、および、観察側の透明板50の少なくとも一つに、液晶22の選択反射波長域とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素が添加されている。上記色素の添加により、液晶22の選択反射によって行われる色表示の色の濁りや液晶22が透明状態の場合の透明度の低下につながる光成分が色素によって吸収され、表示の品位が向上する。なお、液晶表示素子100の上記各構成要素の中の複数のものが色素を含有していてもよく、例えば、高分子体21および液晶22の両方の要素が色素を含有していてもよい。

【0015】液晶表示素子100に添加する色素としては、液晶22の選択反射波長域とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する分光特性を有する従来公知の各種の色素を用いることが可能であるが、特に、液晶22の選択反射波長とは異なる波長域に光吸収極大を有するものが好ましい。また、後述するように、表示品位を低下させる光成分は、主として短波長側に存在するものと考えられることから、液晶22の選択反射波長よりも短波長側の波長域の光を吸収する色素を使用することがより好ましい。例えば、液晶22が赤色の選択反射を行うものである場合は赤色の色素を使用することが好ましく、液晶22が緑色の選択反射を行うものである場合は黄色の色素や緑色の色素を使用することが好ましい。なお、液晶の選択反射波長域において若干の光吸収を行う色素であっても、液晶22の選択反射波長域とは異なる波長域のスペクトル光を十分に吸収し得るものであれば同様に使用可能である。

【0016】液晶表示素子100に添加する色素の具体例としては、例えば、樹脂染色用色素、液晶表示用二色性色素等の各種の染料が挙げられる。樹脂染色用色素の具体例としては、SPR RED1（三井東圧染料社製）が挙げられる。また、液晶表示用二色性色素の具体例としては、SI-426、M-483（いずれも三井

東圧染料社製)が挙げられる。これらの色素の中から、液晶22の選択反射波長とは異なる波長域のスペクトル光を吸収するもの適宜を選んで使用すればよい。

【0017】色素の添加量は、液晶の表示のための切り換え動作特性を著しく低下させず、また、後述するように重合により高分子体を形成する場合、その重合反応を阻害しない範囲であれば特に制限はないが、使用する液晶の重量に対して少なくとも0.1重量%以上添加することが好ましい。また、多くとも5重量%程度とすることが望ましく、0.5重量%程度あれば充分である。

【0018】色素を使用する代わりに、例えば、色素を添加せずとも本来的に着色状態にある樹脂等を、高分子体21、透明電極13、および透明板50として用いてもよい。ただし、色素を添加する形態の方が、効果の度合いを色素の添加量で調整できるという利点がある。

【0019】本発明者らの検討によると、詳しい理由については不明であるが、液晶の選択反射波長よりも長い波長の光は液晶-高分子複合膜を透過しやすく、逆に液晶の選択反射波長よりも短い波長の光は、短波長になるほど液晶-高分子複合膜内部で散乱しやすいことが判明している。このため、特に、赤色等の長波長側の可視光を選択反射する液晶-高分子複合膜を用いた場合に、表示色の鮮明度および透明状態での透明度を有効に向上させることができる。なお、緑色表示、青色表示を行う液晶表示素子の場合、色素添加によって選択反射状態の表示色の鮮明度を向上させる効果は、赤色表示の場合よりも小さいが、透明状態の透明度の向上という点では、赤色表示の場合と同等の効果がある。

【0020】透明板50、55としては、無色透明のガラス板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等の高分子フィルムなどを用いることができる。なお、本実施形態においては、透明板50、55に透明電極13、14を積層したものを用いているが、これに限らず、透明板自体が導電性を有するものであってもよい。

【0021】符号60は所望により観察側から見て最下層に設ける光吸収体を示している。光吸収体60を設けた場合、液晶-高分子複合膜20による選択反射光以外の波長の光が光吸収体60によって吸収され、コレステリック液晶が可視光領域の選択反射を示さないときには黒色表示を行うことが可能となる。このような光吸収体としては、例えば、黒色フィルムを用いることができる。また、表示素子の、観察側から見て最下面に黒色インク等の黒色塗料を塗布して、光吸収体としてもよい。

【0022】液晶表示素子100を構成する一对の透明電極13、14は、それぞれ、微細な間隔を保って平行に並べられた複数の帯状電極よりなり、その帯状電極の並ぶ向きが互いに直角方向となるように対向させてある。これら上下の帯状電極に順に通電が行われて、液晶-高分子複合膜20に対してマトリクス状に順に電圧印

加がなされ表示が行われる(マトリクス駆動)。このようなマトリクス駆動により、液晶表示素子100により画像表示を行うことが可能である。

【0023】液晶表示素子100の着色状態を切り換えるために電源80により透明電極13、14間に印加する電圧としては、パルス状の電圧を用いることが好ましい。

【0024】液晶表示素子100に含まれる液晶-高分子複合膜20としては、例えば、液晶と光硬化性樹脂材料との混合物に紫外線等の光を照射して樹脂を硬化させ、液晶と樹脂とを相分離することによって得られる液晶-樹脂複合体を使用することができる。

【0025】液晶表示素子100に含まれる液晶-高分子複合膜20に使用する液晶22としては、コレステリック液晶を用いる。コレステリック液晶は、液晶分子長軸が平行に配列した層状構造を有しており、各層内においては、隣接する分子の長軸が少しずつずれた螺旋構造を有している。

【0026】コレステリック液晶としては、特に、室温でコレステリック相を示すものが好ましい。

【0027】また、コレステリック液晶としては、ネマティック液晶にカイラルドーパントを添加することによって得られるカイラルネマティック液晶を用いることができる。

【0028】ネマティック液晶は、棒状の液晶分子が平行に配列しているが、層状構造は有していない。ネマティック液晶としては、シアノビフェニル系、トラン系、ピリジン系などの正の誘電異方性を有するものが好ましい。具体的には、MN1000XX(チッソ社製)、ZLI-1565、BL-006(いずれもメルク社製)などが挙げられる。

【0029】カイラルドーパントは、ネマティック液晶に添加された場合にネマティック液晶の分子をねじる作用を有する添加剤である。カイラルドーパントをネマティック液晶に添加することにより、所定のピッチを有した液晶分子の螺旋構造が生じ、これによりコレステリック相が生じる。

【0030】カイラルネマティック液晶は、添加するカイラルドーパントの量を変えることにより、カイラルネマティック液晶の螺旋構造のピッチを変化させることができ、これにより液晶の選択反射波長を制御することができるという利点がある。なお、一般的には、液晶分子の螺旋構造のピッチを表す用語として、液晶分子の螺旋構造に沿って液晶分子が360°回転したときの分子間の距離で定義されるヘリカルピッチを用いる。

【0031】カイラルドーパントとしては、不斉炭素を有する化合物であって、液晶分子に旋光性を誘起するものを使用できる。例えば、コレステリック環を有するコレステリック液晶、カイラルネマティック液晶、液晶性は示さないがネマティック液晶の分子をねじる作用を有す

る有機化合物等が使用できる。また、市販のカイラルドーパントとして、メルク社製のS811、S1011、CB15、CE2等が代表的なものとして挙げられる。

【0032】なお、ネマティック液晶に添加するカイラルドーパントとして、複数種のカイラルドーパントを混合して使用してもよい。複数種のカイラルドーパントの使用は、液晶の相転移温度を高くする、温度変化に伴う選択反射波長の変化を軽減する、複合膜の透明状態における透明度を向上させる、液晶表示素子の透明状態と選択反射状態との表示切り替えを速くするなどの点で有効である。

【0033】このような液晶および高分子体からなる液晶-高分子複合膜は、可視光を透過する透明状態と特定波長の可視光を選択的に反射する選択反射状態とを、あるいは、可視光を散乱する光散乱状態と可視光を透過する透明状態とを電圧印加にตอบสนองして切り換え可能とすることができ、また、電圧無印加時にも各状態を保つことができる。

【0034】上記カイラルネマティック液晶を用いた液晶-高分子複合膜の場合、高低2種類のパルス電圧を印加することにより、液晶分子の配列状態をプレーナ配列とフォーカル・コニック配列との間で切り換えることができる。これにより、液晶-高分子複合膜を用いた液晶表示素子を透明状態と選択反射状態との間で切り換えることができる。

【0035】カイラルネマティック液晶を用いた液晶-高分子複合膜において、ネマティック液晶に添加するカイラルドーパントの量を調整し、カイラルネマティック液晶のヘリカルピッチを、選択反射波長が、例えば、それぞれ赤色光、緑色光、青色光となるように調整することにより、プレーナ配列の場合にそれぞれ赤色、緑色、青色に着色した選択反射状態となり、フォーカル・コニック配列の場合に無色透明の透明状態となる液晶-高分子複合膜が得られる。こうして得た液晶-高分子複合膜を透明電極間に挟持することにより、カラーの液晶表示素子が得られる。

【0036】なお、ヘリカルピッチ $p$  (nm)と選択反射波長 $\lambda$  (nm)との関係は、下記[1]式で表される。

$$\text{【0037】 } \lambda = n \times p \quad [1]$$

ただし、 $n$ は平均屈折率を表しており、 $n_1$ を液晶分子の長軸方向に光を入射した場合の屈折率とし、 $n_2$ を液晶分子の長軸方向に対して垂直な方向に光を入射した場合の屈折率とした場合、 $n^2 = (n_1^2 + n_2^2) / 2$ で表される。

【0038】液晶表示素子100を作製するには、例えば、液晶と光硬化性樹脂材料との混合物を1対の透明基体間に挟持した上で、紫外線等の光を照射することにより混合物中の光硬化性樹脂材料を硬化させ液晶と樹脂とを相分離する方法を採用することができる。この際、上

記混合物とともにスペーサを透明基体間に挟持させると液晶-高分子複合膜の厚さの制御が容易となる。

【0039】光硬化性樹脂材料としては、光硬化性モノマーもしくはオリゴマーと光重合開始剤とを混合した混合液等を使用することができ、例えば、各種アクリル系単官能および多官能樹脂材料等を使用できる。具体的には、アダマンタンアクリレート、BF-530 (大八化学社製)、TPA-320 (日本化薬社製)などを使用することができる。

【0040】このような光硬化性モノマーもしくはオリゴマーと光重合開始剤とを混合した混合液を使用する場合、この混合液と液晶とを混合した上で、紫外線を照射することにより上記樹脂材料を光硬化させ、液晶と樹脂とを相分離する光重合相分離法を採用することができる。光重合開始剤としては、例えば、紫外線照射により、光硬化性樹脂材料のラジカル重合等の重合反応を誘起する材料、具体的には、DAROCUR1173、IRGACUR184 (いずれもチバガイギー社製)等を使用することができる。

【0041】<第2実施形態>図2は、本発明の他の実施形態である液晶表示素子200の断面図である。図2に示すように、液晶表示素子200は、色素を添加しない以外は図1に示したものと同様の構成の液晶表示素子の表面に、液晶22の選択反射波長とは異なる波長域の光を吸収する性質を有する着色フィルタ70を設けたものである。

【0042】本実施形態のように、液晶-高分子複合膜20、透明電極13、14、透明板50、55などの構成要素に色素を添加する代わりに、着色フィルタ層、すなわち、色ガラスフィルタや着色樹脂フィルム(カラーフィルム)などの板状部材やシート部材等を液晶表示素子の観察側に配することにより、上述したと同様の効果を得ることが可能である。フィルタ70は無色透明物質に色素を添加したものであってもよいし、色素を添加せずとも本来的に着色状態にある材料よりなるものや、上記色素と同様の働きをする特定の物質の薄膜等であってもよい。

【0043】もちろん、液晶-高分子複合膜20、透明電極13、14、透明板50、55などに色素を添加した上で、さらに着色フィルタ70を設けるようにしてもよい。また、観察側の透明板50自体を着色フィルタ70に置き換えてもよい。

【0044】<第3実施形態>図3は、本発明のさらに他の実施形態である液晶表示素子300の断面図である。図3に示すように、液晶表示素子300は、赤色の選択反射により赤色表示を行う赤色表示層301の上に、緑色の選択反射により緑色表示を行う緑色表示層302を積層したものである。

【0045】赤色表示層301は、第1実施形態で説明したと同様の構成であり、緑色表示層302は、液晶

—高分子複合膜30として、緑色の選択反射を行う液晶を用いた以外は第1実施形態と同様の構成である。緑色表示層402は、上述したように、例えば、ネマティック液晶に添加するカイラルドーパントの量を調整し、カイラルネマティック液晶のヘリカルピッチを、選択反射波長が緑色光となるように調整することにより得られる。なお、液晶表示素子300における色素添加については後で詳しく説明する。

【0046】液晶表示素子300においては、緑色表示層302を透明状態とし、赤色表示層301を選択反射状態とすることにより、赤色表示を行うことができる。また、緑色表示層302を選択反射状態とすることにより、緑色表示を行うことができる。緑色表示層302および赤色表示層301を同時に選択反射状態にすると、緑と赤との混色すなわち黄色の表示となる。また、両者を同時にマトリクス駆動することにより、赤と緑のマトリクスによる疑似的な中間色表現を行うことも可能である。

【0047】液晶表示素子300において、例えば、赤色表示層301に、第1実施形態で説明したのと同様に、液晶22の選択反射波長域とは異なる波長域のスペクトル光を吸収する色素が含有されていると、赤色表示の品位を向上させることができる。ただし、本実施形態のように液晶表示素層を積層する場合は、上層が下層の光反射にできるだけ影響を及ぼさないようにすることが好ましい。すなわち、上層に含有される色素の光吸収波長が、下層の表示層の選択反射波長と重ならないようにすることが好ましい。

【0048】そこで、液晶表示素子300においては、例えば以下のように色素を添加することができる。

【0049】(1) 赤色表示層301の液晶—高分子複合膜20に、液晶22の選択反射波長とは異なる波長域の光を吸収する色素(例えば赤色染料)を添加し、緑色表示層302の液晶—高分子複合膜30には色素を添加しないようにすると、緑色表示層302の緑色表示品位を損なうことなく、赤色表示層301の赤色表示の鮮明度および透明状態での透明度を増すことができる。

【0050】(2) 赤色表示層301の液晶—高分子複合膜20には色素を添加せず、緑色表示層302の液晶—高分子複合膜30に青色吸収色素(例えば黄色染料)を添加すると、赤色表示層302の赤色表示品位を損なうことなく、緑色表示層302の緑色表示の鮮明度および透明状態での透明度を増すことができる。

【0051】(3) 赤色表示層301の液晶—高分子複合膜20に液晶22の選択反射波長とは異なる波長域の光を吸収する色素(例えば赤色染料)を添加するとともに、緑色表示層302の液晶—高分子複合膜20に青色吸収色素(例えば黄色染料)を添加することにより、赤色表示層および緑色表示層の表示品位を向上させることができる。

【0052】なお、本実施形態において、色素を添加する位置などは実施形態1で述べたのと同様に適宜選択することができ、また、実施形態2で述べたように色素を添加する代わりに着色フィルタを用いる形態を採用してもよい。

【0053】<第4実施形態>図4は、本発明のその他の実施形態である液晶表示素子400の断面図である。図4に示すように、赤色の選択反射を行う赤色表示層401の上に、緑色の選択反射を行う緑色表示層402を積層し、さらにその上に、青色の選択反射を行う青色反射層403を積層したものである。

【0054】赤色表示層401および緑色表示層402は、第3実施形態で説明したのと同様の構成であり、青色表示層403は、液晶—高分子複合膜40として、青色の選択反射を行うものを用いた以外は第1実施形態と同様の構成である。色素の添加については後述する。

【0055】青色表示層403および緑色表示層402を透明状態とし、赤色表示層401を選択反射状態とすることにより、赤色表示を行うことができる。また、青色表示層403を透明状態とし、緑色表示層402を選択反射状態とすることにより、緑色表示を行うことができる。さらに、青色表示層403を選択反射状態とすることにより、青色表示を行うことができる。

【0056】液晶表示素子400には、上記第1実施形態と同様に液晶22の選択反射波長とは異なる波長域の光を吸収する色素(例えば赤色染料)を添加することにより、表示の鮮明度を増すことができる。なお、実施形態3で説明したように、液晶表示素子を積層する場合は、できるだけ上層が下層の光反射に影響を及ぼさないようにすることが好ましい。そのため、液晶表示素子400においては、例えば、赤色表示層の複合膜に赤色素添加、緑色表示層に青色吸収色素(例えば、黄色色素)添加、青色表示層には色素無添加とすればよい。

【0057】なお、実施形態3、4においては、異なる色の表示を行う液晶表示層を2層あるいは3層積み重ねた例について説明したが、その積層順、積層数、色の種類などは上記実施形態のものに限られず、種々変更可能である。例えば、観察側から順に、赤→緑→青、緑→赤→青、青→青→緑→赤、青→赤の各層を積層するようにしてもかまわない。要するに、添加された色素が観察側から見て下側の表示層の色表示をできるだけ妨げないようにしておれば、液晶表示層の積層順、積層数、および色の種類、あるいは、添加する色素の種類等は問わない。

【0058】また、同じ色の液晶反射層を積層してもよく、例えば、右旋光性のコレステリック液晶を用いた赤色液晶表示層と左旋光性のコレステリック液晶を用いた赤色表示層とを積層し、上層のみに色素を添加することにより、表示の明るさを増すことが可能となる。

【0059】<第5実施形態>図5は、本発明のその他の実施形態である液晶表示素子500の断面図である。



図5に示すように、液晶表示素子500は、透明板55上に、液晶・高分子複合膜10、および、透明板50を順次積層してなる。なお、上記各実施形態と同様に、液晶表示素子500に光吸収体60を設けてもよい。液晶表示素子500は、上記各実施形態のものとは異なり、電極層を有していないが、その製造方法は上記第1実施形態で説明したものと同様である。液晶表示素子500は、その上方および下方に設けられる外部電極により電界を印加し、この電界に応じて、透明状態と選択反射状態とが切り換えられる。

【0060】図6は、液晶表示素子500を例えばシート状に形成すると、図1に示すような電圧印加手段を用いることにより、記号101の品名自在な記録媒体として使用することができる。

【0061】図7は、液晶表示素子500に電圧を印加するための構成の一実施形態を示す図である。図6に示すように、この実施形態においては、搬送ローラ90、91により所定の速度で搬送される液晶表示素子500に対して、電圧アレイ81により、画像情報に応じて電界が印加され、液晶表示素子500上に画像表示が行われる。

【0062】図8は、液晶表示素子500に電圧を印加するための他の構成を示す図である。図7に示すように、接地された電極83上に液晶表示素子500を積層し、ペン型の電極82により、液晶表示素子500に電界を印加する。例えば、操作者が電極82を持って液晶表示素子500上に画像を書き込むことができる。

【0063】＜その他の実施形態＞上記各実施形態においては、コレステリック液晶が分散されるマトリクス材として樹脂を用いた例について説明したが、必ずしも樹脂は必要ではなく、例えば、2枚の透明基体の間に直接コレステリック液晶を挟持することも可能である。

【0064】また、上記各実施形態においては、コレステリック液晶をマトリクス樹脂中に分散させてなる複合膜の上下面に透明基体を設けた例について説明したが、必ずしもこの透明基体は必要ではなく、例えば、複合膜中の樹脂量を増やすなどして液晶をドロプレットの形態で樹脂内部に分散させることにより、透明基体を用いなくともよいようにすることも可能である。

【0065】

【実験例】以下、具体的な実験例を挙げて本発明をより詳しく説明する。

【0066】＜実験例1＞室温でネマティック相を示すトラン系フッ素含有ネマティック液晶MN1000XX（チッソ社製、 $\Delta n=0.219$ 、 $T_{NI}=69.9^{\circ}\text{C}$ ）76重量部に対して、カイラル剤として、コレステリック液晶CN（メルク社製）16重量部およびカイラルドーパントS811（メルク社製）8重量部を添加して、選択反射波長が680nmのカイラルネマティック液晶を調製した。なお、 $\Delta n$ は、水銀ランプのd線（波長：

589nm）を用いて測定した屈折率を表し、 $T_{NI}$ は、昇温過程において液晶相から等方相に変化する温度、すなわち、相転移温度を表す。

【0067】次に、メタクリレート樹脂であるアダマンタンメタクリレート76重量部、アクリレート樹脂BF-530（大八化学社製）20重量部、および、アクリレート樹脂TPA-320（日本化薬社製）4重量部を混合したものに、3重量部の光重合開始剤DAROCUR1173（チバガイギー社製）を添加して光硬化性樹脂材料を調製した。

【0068】上記カイラルネマティック液晶と上記光硬化性樹脂材料とを85：15の重量比で混合したのに対して、液晶表示用二色性色素S1-426（三井東圧染料社製）をカイラルネマティック液晶に対して、0.1重量%添加する。

【0069】図8は上記色素の分光特性を示す図である。図8に示すように、この色素は500nm付近に吸収極大を有した赤色染料であり、500nmよりも短い波長の可視光を高い割合で吸収する。逆に、600nmよりも長い波長の可視光はほとんど吸収しない。

【0070】こうして得られた混合物を、表面に透明導電性膜が設けられた2枚のガラス基板間に導電性膜を内側にして10 $\mu\text{m}$ のスペーサを介して挟持させた上で、15mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を室温で3分間照射して硬化させることにより、相分離させて図1に示す構成の液晶表示素子を作製した。

【0071】こうして作製した液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧（ $\pm 5\text{ms}$ ）を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y：7.78、色度座標：x=0.420、y=0.319、刺激純度は28.2%であった（基準光：x=0.306、y=0.317）。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧（ $\pm 5\text{ms}$ ）を印加すると、液晶表示素子は透明状態（視感反射率Y：0.60、色度座標：x=0.210、y=0.156）を示した。図9は色度図であり、○印が本実験例の液晶表示素子の選択反射状態での色度座標である。

【0072】なお、刺激純度とは、基準となる照明光の色度点（図9の×印）と、色度座標のスペクトル軌跡上の主波長の色度点との間の距離と、照明光の色度点と液晶表示素子サンプルの色度点との距離の比を表したものである。すなわち、おなじ明るさの液晶表示素子であれば、液晶表示素子の色度点が照明光の色度点からより離れた方が色の純度は高い（表示品位が高い）と言える。

【0073】視感反射率および色度座標の測定は、分光測色計CM-1000（ミノルタ社製）を用いて行った。また、刺激純度は液晶表示素子サンプルの色度座標と基準光の色度座標とから算出した。

【0074】＜実験例2＞色素の添加量をカイラルネマティック液晶に対して0.3重量%とした以外は、実験



例1と同様の手順で図1に示した構成の液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:6.30、色度座標:x=0.525、y=0.341、刺激純度は64.6%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:0.53、色度座標:x=0.253、y=0.201)を示した。図9の△印が本実験例の液晶表示素子の選択反射状態での色度座標である。

【0075】<実験例3>色素の添加量をカイラルネマティック液晶に対して0.5重量%とした以外は、実験例1と同様の手順で図1に示す構成の液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:6.06、色度座標:x=0.567、y=0.345、刺激純度は76.6%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:0.43、色度座標:x=0.249、y=0.195)を示した。図9の□印が本実験例の液晶表示素子の選択反射状態での色度座標である。

【0076】図10に上記液晶表示素子の、選択反射状態および透明状態における分光反射特性を示す。実線が選択反射状態の分光特性、破線が透明状態の分光特性である。なお、分光反射特性は分光測色計CM-1000(ミノルタ社製)を用いて行った。

【0077】図10から明らかなように、透明状態では、400~700nmの全域にわたって反射率が小さく、透明度の高い状態を実現できるものであった。また、選択反射状態においては、650nm付近に高い反射ピークを有し、しかも600nmより短い波長領域では反射率が小さく、鮮明な赤色表示を実現できるものであった。

【0078】<実験例4>色素を添加しない以外は実験例1と同様の手順で図1に示す構成の液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:8.02、色度座標:x=0.411、y=0.315、刺激純度は76.6%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:0.62、色度座標:x=0.216、y=0.170)を示した。図9の△印が、本実験例の液晶表示素子の選択反射状態での色度座標である。

【0079】本実験例の液晶表示素子は、色素を添加し

た実験例1~3の液晶表示素子に比べて、選択反射状態での刺激純度が低く、透明状態での視感反射率が高いものであり、表示品位に劣るものであった。

【0080】図11に上記液晶表示素子の、選択反射状態および透明状態における分光反射特性を示す。色素を添加した実験例3の液晶表示素子に比べて、選択反射波長のピーク強度が低下し、また、透明時の視感反射率が増大している。

【0081】<実験例5>色素を添加しない以外は実験例1と同様の手順で作製した液晶表示素子の観察側の面にカラーフィルタ(WRATTEN FILTER No. 25; イーストマン・コダック社製)を貼り合わせ、図2に示す構成の液晶表示素子とした。なお、図12には上記カラーフィルタの分光特性を示した。

【0082】こうして得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:3.20、色度座標:x=0.652、y=0.310、刺激純度は90.0%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:0.68、色度座標:x=0.440、y=0.336)を示した。

【0083】図13に、上記液晶表示素子の選択反射状態および透明状態における分光反射特性を示す。図13に示すように、透明状態での反射率が400~700nmの全域にわたって極めて小さく、また、選択反射状態では、600nmより小さい領域の反射がほとんどなく高い表示品位を確保できることがわかった。

【0084】<実験例6>カラーフィルタを観察側とは反対側の面に貼り付けた以外は、実験例5と同様の手順により液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのパルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:8.10、色度座標:x=0.410、y=0.315、刺激純度は約20%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのパルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:0.65、色度座標:x=0.210、y=0.170)を示した。

【0085】上記液晶表示素子の、選択反射状態および透明状態における分光反射特性は実験例4のものとほぼ同様のものであった。

【0086】<実験例7>実験例1と同様の手順で調製したカイラルネマティック液晶に対して、実験例1で用いたのと同様の赤色色素を0.5重量%添加した。そして、この色素の添加されたカイラルネマティック液晶を、表面に透明導電性膜が設けられた2枚のガラス基板間に導電性膜を内側にして10μmのスペーサを介して挟持させることにより、液晶表示素子を作製した。

【0087】得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのバルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:5.64、色度座標:x=0.531、y=0.334、刺激純度は64.1%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのバルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:1.19、色度座標:x=0.328、y=0.301)を示した。

【0088】<実験例8>色素を添加しない以外は実験例7と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の導電性膜間に150Vのバルス電圧(±5ms)を印加したところ赤色の選択反射を示した。このとき、視感反射率Y:5.67、色度座標:x=0.531、y=0.334、刺激純度は64.2%であった(基準光:x=0.306、y=0.317)。さらに、この状態で今度は70Vのバルス電圧(±5ms)を印加すると、液晶表示素子は透明状態(視感反射率Y:1.6、色度座標:x=0.243、y=0.238)を示した。

【0089】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、上記の通り構成することにより、透明状態での透明度が高く、かつ、選択反射状態において鮮明な表示を行うことのできる液晶表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である液晶表示素子の断面図である。

【図2】本発明の他の実施形態である液晶表示素子の断面図である。

【図3】本発明のさらに他の実施形態である液晶表示素子の断面図である。

【図4】本発明のその他の実施形態である液晶表示素子の断面図である。

【図5】本発明のその他の実施形態である液晶表示素子の断面図である。

【図6】液晶表示素子に表示を行わせるための構成の一実施形態を示す模式図である。

【図7】液晶表示素子に表示を行わせるための構成の他の実施形態を示す模式図である。

【図8】色素の分光特性を示す図である。

【図9】色度座標図である。

【図10】液晶表示素子の光反射特性を示す図である。

【図11】液晶表示素子の光反射特性を示す図である。

【図12】カラーフィルタの分光特性を示す図である。

【図13】液晶表示素子の光反射特性を示す図である。

【符号の説明】

13、14 透明電極

20 液晶-高分子複合膜

21 高分子体

22 液晶

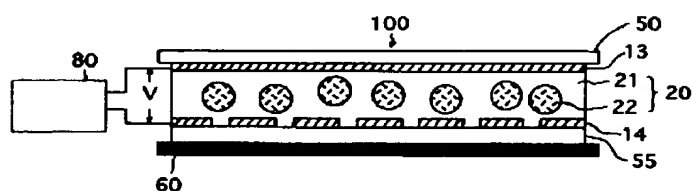
50、55 透明板

60 光吸収体

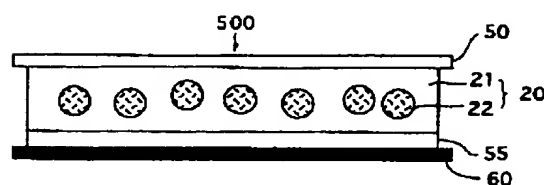
80 電源

100 液晶表示素子

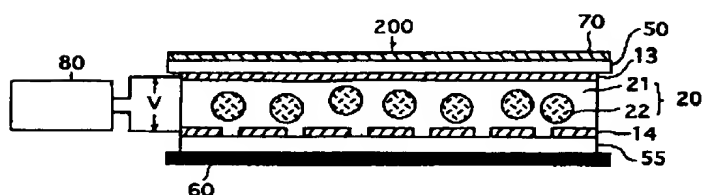
【図1】



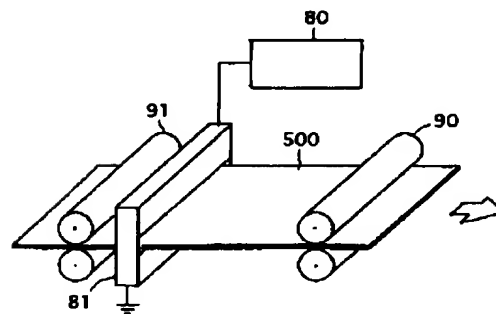
【図5】



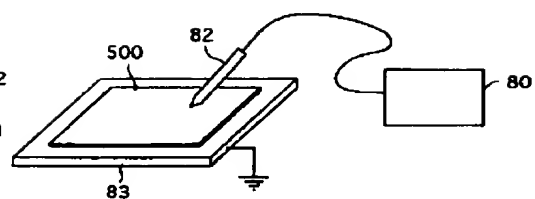
【図2】



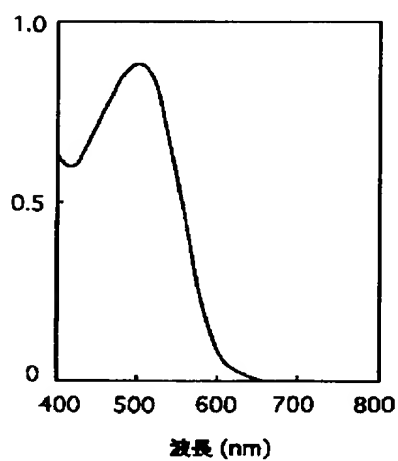
【図6】



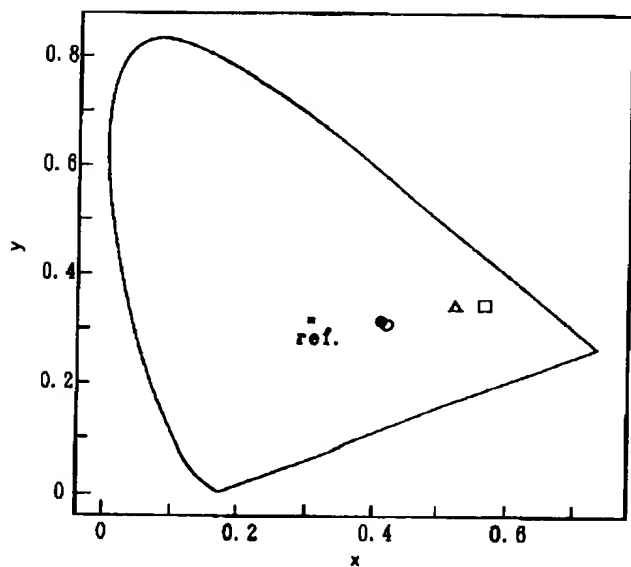
【図7】



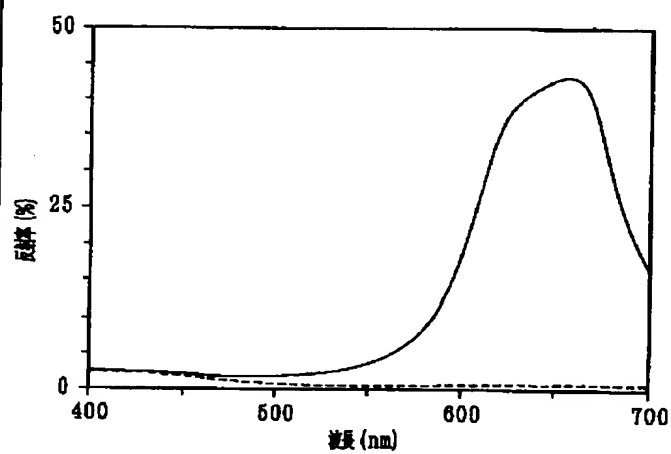
【図8】



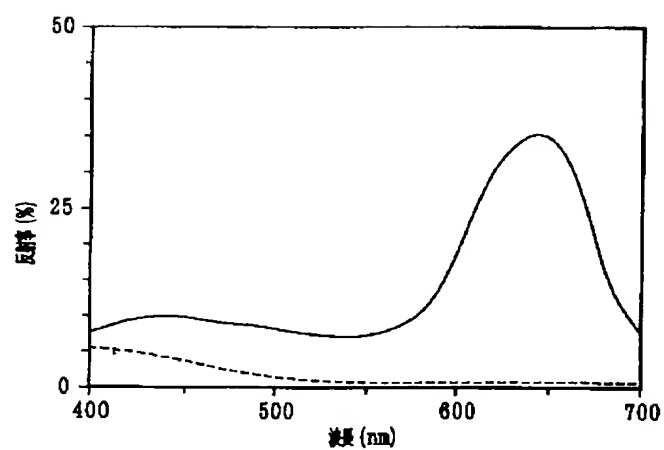
【圖9】



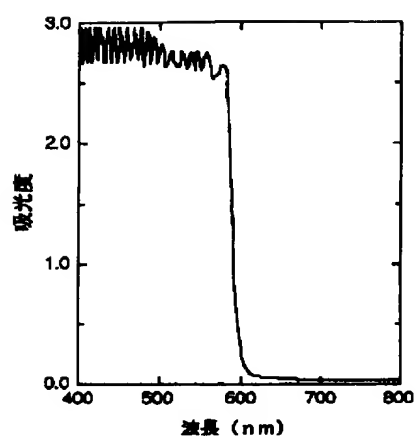
【図 10】



【図11】



【図12】



【図13】

